

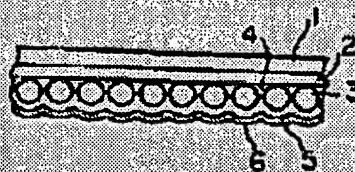
# RETROREFLECTIVE SHEET HAVING ULTRA-HIGH WEATHERABILITY

Patent number: JP4086701  
Publication date: 1992-03-19  
Inventor: YUGAWA SHIGEO; KUCHII NORIFUMI  
Applicant: KIWA KAGAKU KOUGIYOU KK  
Classification:  
- international: G02B5/128; G02B5/12; (IPC1-7): G02B5/128  
- european:  
Application number: JP19900201141 19900731  
Priority number(s): JP19900201141 19900731

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP4086701

**PURPOSE:** To improve durability and reflection intensity level by successively laminating high-refraction glass beads and focus layer film on a surface layer consisting of a fluororesin film and coating a metallic layer on a focus layer film. **CONSTITUTION:** The surface layer 1, an intermediate layer film 2, a binder layer 4, the glass beads 3, the focus layer film 5, and a metallic layer 6 are successively laminated. The binder layer 4 has the function to fix the glass beads to the surface layer 1 and the focus layer film 5 is provided to optimize the refraction of light in such a manner that incident rays are refracted through the respective layers from the surface layer to the glass beads and are then reflected by the metallic layer 6 so as to be efficiently recurred as the reflected rays parallel with the incident rays. The films to be used as the surface layer 1 are exemplified by independent monomers of fluoroolefins or copolymers, etc. of fluoroolefins. The degradation in gloss, the degradation in the reflection intensity, color fading, are extremely lessened in this way and abnormality, such as crazing or scaling, is not admitted. The excellent durability is thus obtd.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-86701

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 02 B 5/128識別記号 庁内整理番号  
7542-2K

④公開 平成4年(1992)3月19日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全12頁)

⑤4発明の名称 超高耐候性を有する再帰性反射シート

②特 願 平2-201141

②出 願 平2(1990)7月31日

⑦2発明者 湯 川 重 男 和歌山県和歌山市小倉620-5  
⑦2発明者 □ 井 規 史 和歌山県海南市孟子499-2  
⑦1出 願 人 紀和化学工業株式会社 和歌山県和歌山市南田辺丁33番地  
⑦4代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

超高耐候性を有する再帰性反射シート

## 2 特許請求の範囲

1. フッ素系樹脂フィルムから成る表面層に、高屈折ガラスビーズ、焦点層フィルムが順次積層され、さらに焦点層フィルムの上に金属層が被着形成された超高耐候性再帰性反射シート。

2. フッ素系樹脂フィルムから成る表面層に、バインダー層、高屈折ガラスビーズ、焦点層フィルムが順次積層され、さらに焦点層フィルムの上に金属層が被着形成された超高耐候性再帰性反射シート。

3. フッ素系樹脂フィルムから成る表面層に、中間層フィルム、バインダー層、高屈折ガラスビーズ、焦点層フィルムが順次積層され、さらに焦点層フィルムの上に金属層が被着形成された超高耐候性再帰性反射シート。

4. 前記フッ素系樹脂フィルムが溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体から形成されるも

のである請求項1、2、3のいずれかに記載の超高耐候性再帰性反射シート。

5. 上記フッ素系樹脂フィルムが溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体と溶剤に可溶なアクリル系重合体から形成されるものである請求項1、2、3のいずれかに記載の超高耐候性再帰性反射シート。

6. 上記フッ素系樹脂フィルムが反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体から形成されるものである請求項1、2、3のいずれかに記載の超高耐候性再帰性反射シート。

7. 上記フッ素系樹脂フィルムが反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体と当該反応性官能基と反応する硬化剤および/または硬化触媒との反応により形成されるものである請求項1、2、3のいずれかに記載の超高耐候性再帰性反射シート。

8. 上記フッ素系樹脂フィルムが反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体と、当該反応性官能基と同一の反応性官能基

を有するアクリル系重合体と、当該反応性官能基と反応する硬化剤および／または硬化触媒との反応により形成されるものである請求項1、2、3のいずれかに記載の超高耐候性再帰性反射シート。

9. 上記反応性官能基が水酸基、エポキシ基、カルボキシ基、アミノ基、加水分解性シリル基、シリルオキシ基、シリルオキシカルボニル基から成る群より選ばれる少なくとも一種である請求項6、7、8のいずれかに記載の超高耐候性再帰性反射シート。

10. 上記硬化剤がポリイソシアネート、ブロックポリイソシアネート、アミノ樹脂、ポリエポキシ化合物、ポリアミン化合物、ポリカルボキシ化合物、ポリシリルオキシカルボニル化合物から成る群より選ばれる少なくとも一種である請求項7または8に記載の超高耐候性再帰性反射シート。

11. 上記フッ素系樹脂フィルムが紫外線吸収剤および／または酸化防止剤を含有するものである請求項1、2、3のいずれかに記載の超高耐候性再帰性反射シート。

いために再帰性反射シートの一構成成分として高屈折率を有するガラスビーズを使用しても反射強度の面で充分満足できるレベルのものが得られなかった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、かかる現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、表面層としてフッ素系樹脂フィルムを使用することにより極めて耐久性に優れ、且つ、反射強度レベルも大巾に向上した再帰性反射シートが得られることを見出し本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、

- ① フッ素系樹脂フィルムから成る表面層に、高屈折ガラスビーズ、焦点層フィルムが順次積層され、さらに焦点層フィルムの上に金属層が被着形成された超高耐候性再帰性反射シート、
- ② フッ素系樹脂フィルムから成る表面層に、バインダー層、高屈折ガラスビーズ、焦点層フィルムが順次積層され、さらに焦点層フィルム

### 3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は表面層にフッ素系樹脂フィルムを使用した屋外用の超高耐候性を有し、且つ反射強度が大巾に改良された再帰性反射シートに関するものである。本発明の反射シートは接着剤または粘着剤を介して、あるいは、熱ラミネート等の手段により道路用標識をはじめとする各種の対象物に貼着して再帰性反射効果を付与することができる。〔従来の技術及び本発明が解決しようとする課題〕

従来、再帰性反射シートの表面層としてはアルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂の如き各種合成樹脂を主成分とするフィルムが使用されてきた。しかし、かかる合成樹脂類から得られる表面層を備えた再帰性反射シートは比較的短期間の曝露により光沢低下、クラックの発生、あるいは汚染され易いといった欠点があり、長期耐久性の向上が望まれていた。

また、前記した如き樹脂類は屈折率が比較的高

ムの上に金属層が被着形成された超高耐候性再帰性反射シート、

- ③ フッ素系樹脂フィルムから成る表面層に、中間層フィルム、バインダー層、高屈折ガラスビーズ、焦点層フィルムが順次積層され、さらに焦点層フィルムの上に金属層が被着形成された超高耐候性再帰性反射シート、
- に関するものである。

先づ、本発明で言う再帰性反射シートとは第1図、第2図もしくは第3図で示される如き構造を有するシートを指称する。

即ち、第1図に示される構造を有する再帰性反射シートは、表面層(1)、中間層フィルム(2)、バインダー層(4)、ガラスビーズ(3)および焦点層フィルム(5)および金属層(6)が順次積層されたものである。第2図に示される構造を有する再帰性反射シートは、表面層(7)、バインダー層(4)、ガラスビーズ(3)、焦点層フィルム(5)および金属層(6)が順次積層されたものである。また、第3図で示される構造を有する再帰性反射シ

ートは、バインダー層を兼ねる表面層(8)にガラスビーズ(3)、焦点層フィルム(5)および金属層(6)が順次積層されたものである。

ここにおいて、バインダー層とは表面層にガラスビーズを固着させる機能を有し、焦点層フィルムは、入射光線が表面層からガラスビーズに至る各層を透過し屈折された後、金属層で反射されて入射光線と平行な反射光線として効率的に再帰する様に光の屈折を最適化するために設けられる。

次に本発明の再帰性反射シートを構成する各層について説明する。

本発明において表面層[(1)、(7)、(8)]として使用されるフィルムは、フルオロオレフィン類をフッ素モノマー成分として得られるフッ素系樹脂を主成分とするものであり、かかるフッ素系樹脂の具体的なものとしては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の如きフルオロオレフィン類の単独重合体あるいはフルオロオレフィン類の共重合体に加えて、各種フルオ

ロフルオロオレフィン類とこれらと共重合可能な単量体類との共重合により溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体を調製することができる。

かかるフルオロオレフィン類と共重合可能なビニル系単量体の具体的なものとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル等のアルキルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ビバリン酸ビニル、パーサイフク酸ビニル、安息香酸ビニル、p-tert-ブチル安息香酸ビニル、シクロヘキサカルボンビニル、酢酸イソプロペニル等のカルボン酸ビニルエステル類；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する単量体類；アクリル酸、メタアクリル酸の如きカルボキシル基を含有する単量体類；

ロオレフィン類とフルオロオレフィン以外の単量体類との共重合体が挙げられる。

これらのうち、汎用溶剤に対する溶解性が良くて反射シートを製造する上での作業性の点からすれば、フルオロオレフィン類の共重合体あるいはフルオロオレフィン類とフルオロオレフィン以外の単量体類との共重合体が特に好ましい(以下、これらをフルオロオレフィン系共重合体とも称する)。

かかるフルオロオレフィン系共重合体を調製するに際して使用されるフルオロオレフィンの具体的なものとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>なる(パー)フルオロアルキルトリフルオロビニルエーテル等が挙げられる。

これらのフルオロオレフィンを2種以上共重合することによりフルオロオレフィン類のみを単量体成分とする共重合体が得られる。また、前記し

N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルビニルエーテルの如きアミノ基を有する単量体類；グリシジルビニルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、の如きエポキシ基を有する単量体類；トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、2-トリメトキシエチルビニルエーテル、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの如き加水分解性シリル基を有する単量体類；2-トリメチルシリルオキシエチルビニルエーテル、4-トリメチルシリルオキシブチルビニルエーテルの如きシリルオキシ基を有するビニル系単量体類；トリメチルシリル(メタ)アクリレート、ビニル-5-トリメチルシリルオキシカルボニルペンタノエートの如きシリルオキシカルボニル基を有する単量体類；さらにはエチレン、プロピレン、塩化ビニル、各種アルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

かかる単量体のうち、共重合性、塗膜性能等の点から、官能基を有しないビニルエステルやビニ

ルエーテル類を必須成分として使用することが特に好ましく、さらに、必要に応じて前記した如き反応性官能基を有する単量体と共重合すれば良い。

本発明を実施するに当つて用いられるフルオロオレフィンとフルオロオレフィン以外の単量体との共重合体として好適なものとしては、フルオロオレフィン15～70重量%、反応性官能基を含有するビニル系単量体0～30重量%および、これらと共重合可能な他の単量体類5～85重量%を共重合して成るものである。

フルオロオレフィンの使用量が15重量%未満では耐久性と反射強度の向上効果が不充分であるし、70重量%を越えると汎用溶剤への溶解性が低下して作業性を悪くするので好ましくない。

また使用される共重合体の重量平均分子量としては、作業性とフィルムの耐久性の点から、5,000～400,000さらには7,000～300,000の範囲内にあることが特に好ましい。

かかるフルオロオレフィン系共重合体の具体的なものは調製方法の具体例は、特開昭53

LF-300、LF-400、LF-500、LF-600、セントラル硝子(株)製セフラルコートA101B、A-201TB、A-100TMBなどがある。

本発明の再帰性反射シートの表面層であるフッ素系樹脂フィルムは、前記した如きフルオロオレフィン系共重合体とアクリル系重合体から調製することもできる。

ここにいうアクリル系重合体とは、アクリル酸エステルもしくはメタアクリル酸エステルを必須成分とする単独重合体または共重合体であり、前記した如き反応性官能基を有するもの及び有しないもののいずれもが使用可能である。

かかるアクリル系重合体としては公知慣用の各種のものが使用できるが、耐久性及び作業性の点から、重量平均分子量として5,000～400,000さらには7,000～300,000を有するものが特に好ましい。

表面層用の樹脂として前記した如くフルオロオレフィン系共重合体とアクリル系重合体を併用す

-96088、特開昭57-34107、特開昭59-102962、特開昭61-113607、特開昭61-57609、特開昭61-141713、特開昭62-84137、特開昭62-185740、特開昭64-29450号公報等に記載されている通りである。

また、本発明で使用されるフルオロオレフィン系共重合体の調製法として、予め調製したフルオロオレフィンとカルボン酸ビニルエステルを必須成分とする共重合体を加水分解して水酸基を有する重合体に変換したり、水酸基を有するフルオロオレフィン系重合体に2塩基酸無水物を付加することによりカルボキシル基を有する重合体に変換したりする方法も採用できる。

前記したフルオロオレフィン系共重合体のうち反応性官能基として水酸基を含有する共重合体の市販品の代表的なものには、大日本インキ化学工業(株)製フルオネートK-700、K-701、K-702、K-703、K-704、旭硝子(株)製ルミフロンLF-100、LF-200、

る場合には、前者と後者の比率は、重量比で、30:70～98:2さらに好ましくは40:60～95:5の範囲内にあることが好ましい。アクリル系重合体の使用量が2%未満では付与したいアクリル系重合体の特性が発揮されないし、70重量%を越えると耐久性と反射強度向上効果が不充分となるので好ましくない。

本発明の反射シートを形成するに際して、フルオロオレフィン系共重合体及びアクリル系重合体は有機溶剤に溶解した形で使用される。フルオロオレフィン系共重合体もしくはブレンドされるアクリル系重合体が前記した如き反応性官能基を有する場合には、硬化剤として当該反応性官能基と反応する官能基を有するものを配合することもできる。反応性官能基として加水分解性シリル基を有する場合には、酸類、塩基あるいは各種有機錫化合物等の硬化触媒を配合できる。また、前記した如く硬化剤を配合する場合にも、硬化反応を促進するに適した触媒を添加することもできる。

フルオロオレフィン系共重合体の反応性官能基

が水酸基もしくはシリルオキシ基の場合には、ポリイソシアネート、ブロックポリイソシアネート、アミノ樹脂、金属アルコキシドもしくは金属キレート化合物を、反応性官能基がエポキシ基の場合には、ポリカルボキシ化合物、ポリシリルオキシカルボニル化合物、ポリアミン化合物等を、反応性官能基がカルボキシ基もしくはシリルオキシカルボニル基の場合には、ポリエポキシ化合物、エポキシシラン化合物、金属キレート化合物等を、反応性官能基がアミノ基の場合には、ポリエポキシ化合物もしくはエポキシシラン化合物を、硬化剤として配合できる。

フルオロオレフィン系共重合体あるいはフルオロオレフィン系共重合体とアクリル系重合体のブレンド物に硬化剤としてアミノ樹脂を配合する場合には、前記ベース樹脂成分100重量部に対してアミノ樹脂を5~100重量部好ましくは10~60部配合すれば良い。

また、アミノ樹脂以外の硬化剤を配合する場合には、フルオロオレフィン系共重合体あるいはフ

チルセロソルブアセテート等のエステル系；トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族もしくは脂環族系炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン系溶剤類等が挙げられる。

これらのうち、硬化剤にポリイソシアネート化合物を使用する場合には、アルコール系溶剤の使用は避けなければならない。

第1図に示される構造を有する反射シートを構成する中間層フィルム(2)もしくはバインダー層(4)を形成する際に使用される塗料の代表的なものとしては、前記した如き反応性官能基を含有するフルオロオレフィン系共重合体、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂反応性官能基を有するアクリル系重合体をベース樹脂成分とし硬化剤及び/又は硬化触媒として前記した如

ルオロオレフィン系共重合体とアクリル系重合体ブレンド物中の反応性官能基1当量に対して硬化剤中の官能基量が0.2~2.5当量、さらに好ましくは0.5~1.5当量の範囲内となる様に硬化剤を配合すれば良い。

前記した如き表面層を形成せしめるために使用される組成物には、紫外線吸収剤および/または酸化防止剤を添加して表面層に、これらを含ませしめることにより長期耐久性をいつそう向上させることができる。

かかる紫外線吸収剤としては公知慣用のものを使用でき、代表的なものとしてヒドロキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、シユウ酸アニリド系化合物、不飽和ニトリル系化合物等が挙げられる。酸化防止剤の代表的なものとしては、ヒンダードアミン系化合物、ヒンダードフェレル系化合物、ホスファイト系化合物等がある。

また、有機溶剤としては公知慣用のものが使用でき、具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、エ

キものを配合したものが挙げられる。ここにおいて、前記した各ベース樹脂成分は、単独で使用しても良いし、2種以上の混合物として使用することもできる。塗料形態としては、溶液型、非水分散型、水溶性タイプ、水分散タイプのいずれもが使用可能であるが、溶液型が特に好ましい。

次に、本発明の再帰性反射シートを構成するガラスビーズ(3)としては、粒子径5~300 $\mu\text{m}$ さらに好ましくは20~100 $\mu\text{m}$ で、屈折率1.90~2.40さらに好ましくは2.10~2.30のものが使用される。ビーズの粒子径が5 $\mu\text{m}$ 未満になると、必要とされる焦点層の膜厚が極度に薄くなり、膜厚のコントロールが困難となる。一方、300 $\mu\text{m}$ を超える場合、必要とされる焦点層膜厚が極度に厚くなり、成形時の加熱工程での樹脂の流動が原因して、ガラスビーズの球径と同心円に樹脂を成形するのは困難である。屈折率が1.9未満であると、必要とされる焦点層膜厚が極度に厚くなり、ガラスビーズの球径と同心円に樹脂を成形するのは困難である。また、2.4を超える

屈折率のビーズを製造する場合、結晶化を防止して、透明なガラスビーズを精度よく工業的に生産するのは至極困難である。

各再帰性反射シートの焦点層フィルムを形成するに際し使用される塗料の代表的なものとしては、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル系樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂をベースポリマー成分とするものであり、これらは非架橋タイプとして使用できるし、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート、ブロックポリイソシアネートの如き硬化剤を配合して熱硬化タイプとしても使用することができる。かかる焦点層用塗料の形態としては、前記中間層フィルム(2)もしくはバインダー層(4)用塗料と同様の各種のものが使用可能である。

次に、本発明の再帰性反射シートの製造法について概要を説明する。

第1図に示される反射シートの製造は、①ポリエチレンテレフタレートフィルムや工程紙の如き支持フィルム上に乾燥膜厚が2～100μm好まし

くは、好ましくは100～1,000Åである。上記金属層の厚さが50Åより薄い場合は、金属層の隔べい性が十分でないために反射層としての目的が果せなくなり、また、逆に2000Åを超える場合は、金属層にクラックが入り易く、その上コスト高になるために好ましくない。

上記金属層を設ける方法としては、特に限定されるものではなく、通常の蒸着法、スパッタリング法、転写法、プラズマ法等が利用できる。特に作業性の面から蒸着法、スパッタリング法が好ましく用いられる。かかる金属層を形成するに際し使用される金属も特に限定されるものではなく、例えばアルミニウム、金、銀、銅、ニッケル、クロム、マグネシウム、亜鉛等の金属を挙げることができるが、これらのうち、作業性、金属層の形成し易さ、光の反射効率耐久性等を考慮すると、アルミニウム、クロムまたはニッケルが特に好ましい。尚、上記金属層は2種以上の金属から成る合金で形成してもよい。

また、上記各工程①②③および⑤における塗料

は5～80μmになる様に前記表面層用の塗料を塗布し、未乾燥の状態で、あるいは常温もしくは加熱により乾燥する工程、②前記中間層フィルム用の塗料を乾燥膜厚2～100μm好ましくは5～80μmになる様に塗布し、未乾燥状態で、あるいは常温もしくは加熱により乾燥する工程、③前記バインダー層用の塗料を乾燥膜厚が使用するガラスビーズの粒子径の10～90%の厚みになる様に塗布した後、常温もしくは加熱乾燥により溶剤を揮発させる工程、④ガラスビーズを埋め込み、さらに必要に応じて加熱乾燥する工程、⑤前記焦点層フィルム用塗料を、焦点層フィルムとして最適な乾燥膜厚が得られる様に塗布した後、常乾もしくは加熱により乾燥する(焦点層の最適な乾燥膜厚はガラスビーズの粒子径によつて異なるが概ね10乃至70μm程度である)工程および⑥金属層から成る反射層を形成する工程、の6工程により達成される。ここにおいて、最終工程の金属層は下記の金属で形成することができ、その厚さは、使用する金属によつて異なるが50～2,000

Å、好ましくは100～1,000Åである。上記金属層の厚さが50Åより薄い場合は、金属層の隔べい性が十分でないために反射層としての目的が果せなくなり、また、逆に2000Åを超える場合は、金属層にクラックが入り易く、その上コスト高になるために好ましくない。

第2図に示される反射シートの製造は、前記第1図の反射シートの製造工程から工程②の中間層フィルムを形成する工程を除く以外は、第1図の反射シートの製造工程と全く同様に実施できる。

第3図に示される反射シートは、まず、前記した如き支持フィルム上に乾燥膜厚が、使用するガラスビーズの粒子径の10%の厚さから100μm好ましくは、使用するガラスビーズの20%の厚さから80μmになる様に前記表面層形成用塗料と塗布してから、常温乾燥もしくは加熱乾燥により溶剤を揮散させ、その次のガラスビーズの埋込み以降の諸工程を第1図の場合と全く同様に行なうことにより、製造することができる。

上記した各工程における塗料の塗布は、スプレー塗装によつても良いし、ナイフコーター、コンマコーター、ロークコーター、リバーロールコ

ーター、フローコーターの如き塗装装置を使用して行なうこともできる。

また、本発明の各反射シートの各層を形成するために使用される塗料として顔料を含まないクリヤー塗料を使用することにより着色のない再帰性反射シートが得られるが、第1図の(1)、(2)、(4)、(5)各層、第2図の(7)、(4)、(5)各層、第3図の(8)、(5)各層を形成する塗料として顔料を含む着色塗料を使用することにより着色した再帰性反射シートを得ることもできる。かかる着色塗料を得る際に使用される顔料としては、フタロシアンブルー、フタロシアングリーン、キナクリドンレッドもしくはバンザイエローの如き有機系顔料や酸化鉄レッド、酸化鉄イエロー、チタンイエロー、コバルトブルーの如き無機系顔料等公知慣用のものが使用される。

かくして得られる本発明の再帰性反射シートは、前記の如く金属層が形成された後、該金属層に重ねて粘着剤層または接着剤層を形成し、さらに、必要に応じて該粘着剤層等に剥離紙を貼合せて

Q U V (The Q-Panel Company 製) を用い、ブラックパネル温度 60℃ にて UV 光照射 4 時間およびブラックパネル温度 50℃ にて結露 4 時間を 1 サイクルとした。2000 時間経過時及び 4000 時間経過時に測定し、外観検査としてふくれ、ひび割れ、スケールの発生、端のはがれ、腐蝕、汚染などを調べた。

#### ⑤ 耐候性 (サンシャイン ウェザオメーター)

デューサイクル・サンシャインスーパーロングライフウェザオメーター (スガ試験機株式会社) を用い、J I S Z 9117 の 7.5 の (2) に示す方法で暴露し、測定した。2000 時間経過時及び 4000 時間経過時に測定し、外観検査としてふくれ、ひび割れ、スケールの発生、端のはがれ、汚染などを調べた。

#### [実施例 1]

表面層 (1) 用の樹脂組成物を調製するに当り、フツ素樹脂としてフルオネート K-703 (大日本インキ化学工業株式会社製、重量平均分子量 40,000、固型分水酸基価 72、不揮発分 60

最終製品とすることもできる。

以下に本発明を実施例により説明するが、記載の数値は特に断りのない限り重量基準であるものとする。

なお、実施例及び比較例で行なつた試験の方法は、下記の通りである。

#### ① 反射強度

色彩輝度計 (東京光学機械株式会社製) を用い、J I S Z 9117 の反射性能の測定に準拠して、反射性能を測定した。

#### ② 光沢度

デジタル変角光沢計 (スガ試験機株式会社製) を用い、J I S Z 8741 (鏡面光沢度測定方法) に規定する方法 3 (60 度鏡面光沢) によって、測定した。

#### ③ 色相

S M カラコンピューター (スガ試験機株式会社製) を用い、J I S Z 8722 の 4.3.1 の条件 a の測定に準拠して、色の測定をした。

#### ④ 耐候性

%)、硬化剤としてアミノ樹脂、スーパーベツカミン J-820-60 (大日本インキ化学工業株式会社製、不揮発分 60%)、硬化触媒としてネイキュアー 3525 (楠木化成株式会社製)、紫外線吸収剤としてチヌビン 900 (チバガイギー社製)、酸化防止剤としてチヌビン 292 (チバガイギー社製) を使用した。

#### 表面層 (1) 用樹脂組成物の配合

フルオネート K-703	100部
スーパーベツカミン J-820-60	30部
ネイキュアー 3525	2部
チヌビン 900	1部
チヌビン 292	1部

前記組成物を支持フィルム上に乾燥膜厚が 25 μm になる様に塗布し、140℃ で 5 分間加熱乾燥を行ない、表面層フィルムを得た。

中間層フィルム (2) 用の樹脂組成物を、フツ素樹脂、フルオネート K-700 (大日本インキ化学工業株式会社製、重量平均分子量 70,000、固型分水酸基価 48、不揮発分 50%) 100部、



アミノ樹脂、スミマールM-100C（住友化学工業株式会社製、不揮発分100%）15部およびネイキュア-3525 1.7部から調製した。

この組成物を上記表面層(1)の上に乾燥膜厚が25 $\mu$ mになる様に塗布し、140℃で5分間加熱乾燥を行ない、中間層フィルム(2)を作成した。

バインダー層(4)用の樹脂組成物を、フルオネートK-700の100部、スミマールM-100Cの12部およびネイキュア-3525の1.3部から調製した。

この組成物を上記中間層フィルム(2)上にガラスビーズ(3)の球径の50%の厚さの乾燥膜厚となる様に塗布し、常温で乾燥を行なつて溶剤を揮発させた、後ガラスビーズ(3)を埋め込み、さらに140℃で5分間乾燥を行なつた。

尚、ガラスビーズ(3)としては、酸化チタンを主成分とする屈折率2.23、粒子径67~73 $\mu$ mの高屈折ガラスビーズを使用した。

焦点層フィルム(5)用の樹脂組成物を、ポリウレタン樹脂、バーノックL-8-974（大日本イ

ンキ化学工業株式会社製）100部とスーパーベツカミンJ-820-60 10部とから調製した。

この組成物を上記ガラスビーズ(3)上に乾燥膜厚16 $\mu$ mとなる様に塗布し、100℃で10分間乾燥した後、さらに140℃で10分間加熱乾燥した。

金属層(6)としてはアルミニウムを用い、50Åの膜厚となる様に焦点層フィルム(4)上に真空蒸着法により付着させて第1図の構造を有する再帰性反射シートを作成した。

こうして得られた反射シートの金属層(6)の表面に、アクリル系粘着剤フアイントックSPS-1016（大日本インキ化学工業株式会社製）100重量部と架橋剤DN-750-45（大日本インキ化学工業株式会社製）1重量部の混合溶液を塗布し、乾燥して厚さ約35 $\mu$ mの粘着剤層(9)を形成し、さらに、この粘着剤層に塗布面にシリコンコートした剥離紙(10)を貼り合わせて、最終製品とした。

#### [実施例2]

実施例1で使用した表面層(1)用の樹脂組成物を支持フィルム上に乾燥膜厚が50 $\mu$ mになる様に塗布し、140℃で5分間乾燥を行ない表面層(7)を調製した。次いで、実施例1と同様にして、バインダー層(4)、ガラスビーズ層(3)、焦点層フィルム(5)、金属層(6)を順次形成させて、第2図の構造を有する反射シートを作成した。さらに、この様にして得た反射シートに実施例1と同様にして粘着層を形成させた後、剥離紙を貼り合せて最終製品とした。

#### [実施例3]

表面層(8)用の組成物を、フルオネートK-700の100部、スミマールM-100Cの15部、ネイキュア-3525の1.3部、チスビン900の1部およびチスビン292の1部から調製した。

ついで、この組成物を支持フィルム上に乾燥膜厚50 $\mu$ mになる様に塗布し、溶剤を揮散させ、ガラスビーズ(3)をその球径の50%分が当該塗膜

に埋まる様に埋め込んだ後、140℃で5分間乾燥した。さらに、焦点層フィルム(5)、金属層(6)を順次形成させて第3図の構造を有する反射シートを作成した。この様にして得られた反射シートに実施例1と同様にして粘着層を形成させた後、剥離紙を貼り合せて、最終製品とした。

#### [実施例4]

表面層用の樹脂組成物を、重量平均分子量45,000なるヘキサフルオロプロピレン/エチルビニルエーテル/ベオパー9/アジピン酸モノビニル-50/15/20/15（重量比）共重合体の溶液（ベオパー9：オランダ国シエル社製の分枝脂肪酸のビニルエステル、溶剤：トルエン/n-ブタノール=70/30重量比の混合溶剤、不揮発分：50%）の100部、エポキシ当量170なるソルビトールポリグリシジルエーテルの7.4部、ジアザビスクロオクタン0.6部、チスビン900の1部およびチスビン292の1部から調製した。

この組成物を支持フィルム上に乾燥膜厚が50

μmとなる様に塗布し、140℃で5分間加熱乾燥を行ない、表面層(7)を得た。ついで、実施例1と同様にしてバインダー層(4)、ガラスビーズ層(3)、焦点層フィルム(5)、金属層(6)を順次形成して、第2図の構造を有する反射シートを作成した。ついで、この反射シートに実施例1と同様にして粘着剤層を形成した後、剥離紙を貼り合せた。

#### [実施例5]

表面層用の樹脂組成物を、重量平均分子量30,000なるテトラフルオロエチレン/ビバリン酸ビニル/エチルビニルエーテル/トリメトキシシリルエチルビニルエーテル=40/25/15/20(重量比)共重合体の溶液(溶剤:トルエン/n-ブタノール=70/30重量比の混合溶剤、不揮発分:50%)の100部、ジブチル錫ジアセテートの0.5部および紫外線吸収剤シーソーブ102(白石カルシウム株式会社製)の1部から調製した。

この組成物を支持フィルム上に乾燥膜厚が50

μmとなる様に塗布し、140℃で5分間乾燥して、表面層(7)を得た。ついで、実施例1と同様にしてバインダー層(4)、ガラスビーズ層(3)、焦点層フィルム(5)および金属層(6)を順次形成して、第2図の構造を有する反射シートを作成した。さらに、この反射シートに実施例1と同様にして粘着剤層を形成した後、剥離紙を貼り合せた。

#### [比較例1]

表面層用の樹脂組成物を、ベツコライトM-6401-50(大日本インキ化学工業株式会社製ポリエステル樹脂)の100部、スーパーベツカミンJ-820-60の20部、ベツカミンP-198(大日本インキ化学工業株式会社製)の1部から調製した。この組成物を支持フィルム上に乾燥膜厚が50μmになる様に塗布し、140℃で5分間乾燥して、表面層(7)を得た。

次いで、バインダー層(4)用の樹脂組成物を、ベツコライトM-6401-50の100部、スーパーベツカミンJ-820-60の10部、ベ

μmになる様に塗布し、140℃で5分間加熱乾燥して、表面層(7)を得た。ついで、実施例1と同様にしてバインダー層(4)、ガラスビーズ層(3)、焦点層フィルム(5)および金属層(6)を順次形成して、第2図の構造を有する反射シートを作成した。さらに、この反射シートに実施例1と同様にして粘着剤層を形成した後、剥離紙を貼り合せた。

#### [実施例6]

表面層用の樹脂組成物を、フルオネートK-700の100部、重量平均分子量20,000のイソブチルメタアクリレート/n-ブチルアクリレート/β-ヒドロキシエチルメタアクリレート=65/20/15(重量比)共重合体の溶液(溶剤:トルエン/酢酸ブチル=70/30重量比の混合溶剤、不揮発分:50%)の30部、バーノックDN-980(大日本インキ化学工業株式会社製ポリイソシアネート樹脂、不揮発分:75%、イソシアネート含有率:15.0%)の26.4部、チヌビン900の1部およびチヌビン292の1部から調製した。

ツカミンP-198の0.5部から調製した。この組成物を上記表面層フィルム(7)上にガラスビーズ(3)の球径の50%の厚さの乾燥膜厚になる様に塗布し、常温で乾燥を行なつて溶剤を揮発させた後、ガラスビーズ(3)を埋め込み、さらに140℃で5分間乾燥を行なつた。

以下、実施例1と同様にして焦点層フィルム(5)および金属層(6)を順次形成させて、第2図の構造を有する反射シートを作成し、この反射シートに実施例1と同様にして粘着層を形成させた後、剥離紙を貼り合せて最終製品とした。

第1表 初期値

処方 試験項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
反射強度 0.2°/-4°	189	192	195	190	188	186	151
60°光沢	88	87	88	87	86	88	85
色相	y	43.62	43.25	44.29	41.85	42.35	43.86
	x	0.305	0.305	0.305	0.303	0.304	0.301
	y	0.317	0.317	0.317	0.315	0.315	0.312

第3表 促進耐候性テスト

処方 試験項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
反射強度 0.2°/-4°	183 175	187 181	185 182	185 180	183 178	180 174	75 31
60°光沢	84 72	84 74	85 74	84 70	82 75	81 73	68 33
色相	y	42.17	42.78	43.27	40.37	41.27	35.24
	x	0.305	0.305	0.306	0.303	0.305	0.322
	y	0.318	0.317	0.317	0.316	0.316	0.334
400hrs	y	41.01	41.27	42.02	39.17	40.16	-
	x	0.305	0.307	0.307	0.304	0.306	-
	y	0.319	0.319	0.318	0.317	0.318	-
外觀	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	ひび割れ スケールの 発生
	"	"	"	"	"	"	"

第2表 QUV 促進耐候性テスト

処方 試験項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
反射強度 0.2°/-4°	181 175	184 178	187 180	180 176	182 175	179 172	30 12
60°光沢	83 77	81 74	80 72	82 75	80 74	82 74	12 8
色相	y	42.25	42.01	43.01	39.95	41.20	36.21
	x	0.306	0.305	0.307	0.304	0.305	0.330
	y	0.318	0.318	0.317	0.316	0.316	0.345
400hrs	y	41.27	41.08	42.75	39.38	40.02	-
	x	0.307	0.307	0.307	0.305	0.306	-
	y	0.319	0.319	0.318	0.317	0.317	-
外觀	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	ひび割れ スケールの 発生
	"	"	"	"	"	"	"

## [本発明の効果]

本発明の再帰性反射シートは、表面層としてポリエステル系樹脂フィルム等が使用されて来た従来の再帰性反射シートに比べて、光沢低下、反射強度低下および退色が極めて小さく、また、ひび割れやスケールの発生等の異常が認められず、優れた耐久性を有している。

また、フッ素系樹脂フィルムの屈折率がアルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂等の屈折率に比べて低い故に、第1表に記載の如く高い反射強度を示す。このように本発明によれば、表面層用フィルムとして屈折率の低いフッ素系樹脂フィルムを使用する結果として、ガラスビーズの球径と同心円状に焦点層フィルムを形成する際に焦点層フィルムの膜厚を薄くすることができ、従来よりも安定した精度でより高い反射強度を得ることができる。

以上のごとく、フッ素系樹脂フィルム表面層として使用した本発明の再帰性反射シートは極めて耐久性に優れ、かつ高い反射強度を有しており、

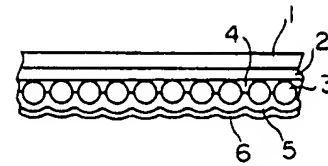
利用価値が極めて高いものである。

#### 4 図面の簡単な説明

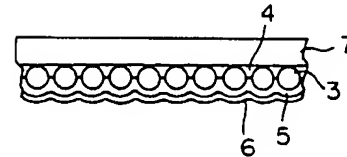
第1図、第2図及び第3図は、本発明の再帰性反射シートの断面図である。

図において、1、7及び8は表面層、2は中間層、3はガラスビーズ、4はバインダー層、5は焦点層フィルム、6は金属層である。

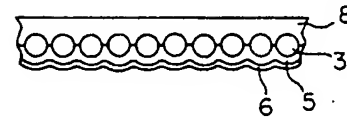
第1図



第2図



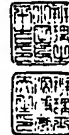
第3図



特許出願人 紀和化学工業株式会社

代理人 弁理士 小田島 平 吉

同 弁理士 深 浦 秀 夫



#### 手続補正書

平成2年11月19日

特許庁長官 植 松 敏 殿

##### 1. 事件の表示

平成2年特許願第201141号

##### 2. 発明の名称

超耐候性を有する再帰性反射シート

##### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 紀和化学工業株式会社

##### 4. 代理人 〒107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自転車会館

氏名(6078)弁理士 小田島 平 吉

住所 同上

氏名(6314)弁理士 深 浦 秀 夫

電話 585-2256



##### 5. 補正命令の日付 なし

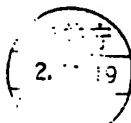
##### 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

##### 7. 補正の内容

別紙の通り

方 式 市  
審 査 川



(1) 第9頁第11行の「バーサイフク」を、  
「バーサテイツク」

と訂正する。

(2) 第11頁第3行の「単量体と」を、  
「単量体を」

と訂正する。

(3) 第16頁第17行の「フェレル」を、  
「フェノール」

と訂正する。

(4) 第17頁第14行の「造する」を、  
「成する」

と訂正する。

(5) 第18頁第6行の「好ましいい。」を、  
「好ましい。」

と訂正する。

(6) 第21頁第5行の「クラフク」を、  
「クラツク」

と訂正する。

(7) 第22頁末行の「ロックコーター」を、  
「ロールコーター」

と訂正する。

(8) 第23頁第11～12行の「フタロシアニブルー、フタロシアングリーン、」を、  
「フタロシアニンブルー、フタロシアングリーン」と訂正する。

(9) 第23頁第13行の「ハンザイエロー」を、  
「ハンザイエロー」

と訂正する。

(10) 第24頁末行の「耐候性」を、  
「耐候性 (QUVウエザオメーター)」

と訂正する。

(11) 第25頁第4～5行の「400時間」を、  
「4000時間」

と訂正する。

(12) 第26頁第4行の「楠木」を、  
「楠本」

と訂正する。

(13) 第36頁の第2表を別紙1の通り訂正

する。

(14) 第37頁の第3表を別紙IIの通り訂正する。

第2表 QUV促進耐候性テスト

処方		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
試験項目	反射強度	181	184	187	180	182	179	30
	0.2°/-4°	175	178	180	176	175	172	12
	60°光沢	83	81	80	82	80	82	12
	4000hrs	77	74	72	75	74	74	8
色相	2000hrs	Y 42.25	42.01	42.11	43.01	39.95	41.20	36.21
	x	0.306	0.305	0.306	0.307	0.304	0.305	0.330
	y	0.318	0.318	0.317	0.318	0.316	0.316	0.345
	4000hrs	Y 41.27	41.08	41.02	42.75	39.38	40.02	-
外観	2000hrs	x 0.307	0.307	0.307	0.307	0.305	0.306	-
	y	0.319	0.319	0.318	0.319	0.317	0.317	-
	4000hrs	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	ひび割れ スケールの発生
	4000hrs	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	-

第3表 サンシヤイン促進耐候性テスト

処方		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
試験項目	反射強度	183	187	185	185	183	180	75
	0.2°/-4°	175	181	182	180	178	174	31
	60°光沢	84	84	85	84	82	81	68
	4000hrs	72	74	74	70	75	73	33
色相	2000hrs	Y 42.17	42.25	42.78	43.27	40.37	41.27	35.24
	x	0.305	0.306	0.305	0.306	0.303	0.305	0.322
	y	0.318	0.318	0.317	0.317	0.316	0.316	0.334
	4000hrs	Y 41.01	40.88	41.27	42.02	39.17	40.16	-
外観	2000hrs	x 0.306	0.307	0.306	0.307	0.304	0.306	-
	y	0.319	0.319	0.318	0.318	0.317	0.318	-
	4000hrs	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	ひび割れ スケールの発生
	4000hrs	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	-